10/070009

JP6-203848-A



MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】

(19)[ISSUING COUNTRY]

日本国特許庁(JP)

Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】

(12)[GAZETTE CATEGORY]

公開特許公報(A)

Laid-open Kokai Patent (A)

(11)【公開番号】

(11)[KOKAI NUMBER]

特開平6-203848

Unexamined Japanese Patent (1994-203848)

Heisei 6-203848

(43)【公開日】

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]

平成6年(1994)7月22 (1994.7.22)

М

K

(54) 【発明の名称】

(54)[TITLE of the Invention]

法

固体高分子型燃料電池の製造方 The manufacturing method of a solid polymer

fuel cell

(51)【国際特許分類第5版】

(51)[IPC Int. Cl. 5]

H01M 8/02 E H01M 8/02

E 8821-4K

8821-4K

4/86

М K

4/86 4/88

4/88 8/10

8821-4K

8/10

8821-4K

【審査請求】 未請求 [REQUEST FOR EXAMINATION] No

【請求項の数】 3 [NUMBER OF CLAIMS] 3

【全頁数】 4 [NUMBER OF PAGES] 4



(21)【出願番号】

(21)[APPLICATION NUMBER]

特願平4-358058

Japanese Patent Application (1992-358058)

Heisei 4-358058

(22)【出願日】

(22)[DATE OF FILING]

平成4年(1992)12月2 (1992.12.25)

5日

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

[ID CODE]

000220262

000220262

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

東京瓦斯株式会社

K.K., Tokyo Gas

【住所又は居所】

[ADDRESS or DOMICILE]

東京都港区海岸1丁目5番20

叧

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

関 務

Seki Tsutomu

【住所又は居所】

[ADDRESS or DOMICILE]

千葉県船橋市飯山満町3丁目1

922番地59

(74)【代理人】

(74)[AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]



【氏名又は名称】 片桐 光治

[NAME OR APPELLATION]

Katagiri Mitsuharu

(57)【要約】

(57)[ABSTRACT of the Disclosure]

【目的】

ることなく、著しく簡略化され excellent た製造工程ですぐれた電池性能 を提供することを目的としてい る。

[PURPOSE]

本発明は、従来技術におけるポ This invention aims at providing the solid リテトラクロロエチレンを用い polymer fuel cell which has the battery property in the manufacturing process simplified remarkably, without using を有する固体高分子型燃料電池 polytetra chloroethylene in a prior art.

【構成】

ブラックに担持してなる触媒、 釈用溶媒を混合してスラリーを(dilution, and forms a slurry.) 施工し、該スラリー中に含有さ れる溶媒を蒸発・除去して電極 シートを形成させ、該電極シー ト2枚の間に固体高分子電解質 シートと該イオン交換樹脂膜と を接合・一体化することを特徴 としている。

[CONSTITUTION]

本発明方法は、白金をカーボン A method of this invention mixes the catalyst which carries platinum to carbon black, and the 固体高分子電解質としてのイオ solvent solution of the ion exchange resin as a ン交換樹脂の溶媒溶液および稀 solid polymer electrolyte and the solvent for

形成させ、該スラリーを撥水化 This slurry is membranously applied on the 処理された電極基材上に膜状に water-repellent--ization-treated electrode base material, the solvent which it contains in this slurry is evaporated * removed, and an electrode sheet is formed.

The ion-exchange-resin film as а 膜としてのイオン交換樹脂膜を solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and 挟んでホットプレスして該電極 hot-pressed between these two electrode sheets, and the joining * unification of this electrode sheet and this ion-exchange-resin film is done.

It is characterized by the above-mentioned.

【特許請求の範囲】

[CLAIMS]



【請求項1】

ラリーを撥水化処理された電極 slurry is formed. 基材上に膜状に施工し、該スラ 固体高分子電解質膜としてのイ electrode sheet is formed. プレスして該電極シートと該イ ion-exchange-resin 分子型燃料電池の製造方法。

【請求項2】

り、該スラリーの固形分濃度が exchange resin. る請求項1記載の方法。

【請求項3】

[CLAIM 1]

白金をカーボンブラックに担持 A manufacturing method of the solid polymer してなる触媒、固体高分子電解 fuel cell, in which the solvent solution and the 質としてのイオン交換樹脂の溶 solvent for dilution of an ion exchange resin as 媒溶液および稀釈用溶媒を混合 a catalyst and a solid polymer electrolyte which してスラリーを形成させ、該ス carry platinum to carbon black are mixed, and a

This slurry is membranously applied on the リー中に含有される溶媒を蒸 water-repellent--ization-treated electrode base 発・除去して電極シートを形成 material, the solvent which it contains in this させ、該電極シート2枚の間に slurry is evaporated * removed, and an

オン交換樹脂膜を挟んでホット Between these two electrode sheets, the film as а オン交換樹脂膜とを接合・一体 solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and 化することを特徴とする固体高 hot-pressed, and this electrode sheet and this ion-exchange-resin film are joined * unified.

[CLAIM 2]

該イオン交換樹脂の溶媒溶液の The amount of the solvent solution of this ion 量が、イオン交換樹脂として該 exchange resin is in the range of 5 to 50 触媒100重量部当り5~50 weight-parts per 100 weight-parts of this 重量部の範囲にあり、該稀釈溶 catalyst as an ion exchange resin.

媒の量が、該イオン交換樹脂の The amount of this dilution solvent is in the 溶媒溶液100重量部当り、1 range of 100 to 400 weight-parts per 100 00~400重量部の範囲にあ weight-parts of solvent solutions of this ion

2. 5~25重量%の範囲にあ It is in the range of 2.5 to 25 weight% of solid-content concentration of this slurry.

The method of Claim 1.

[CLAIM 3]

施工されるスラリー量が、白金 The slurry amount applied is the method of 量としてそれぞれ0.01~4 Claim 1 in the range of 0.01 to 4 mg/cm² as a



mg/cm²の範囲にある請求 platinum amount, respectively. 項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION of the

INVENTION]

[0001]

[0001]

【産業上の利用分野】

池の製造方法に関する。

[0002]

[INDUSTRIAL APPLICATION]

本発明は、固体高分子型燃料電 This invention relates to the manufacturing method of a solid polymer fuel cell.

[0002]

【従来の技術およびその課題】 従来、固体高分子型燃料電池の 製造方法として、予め調整した 電極触媒粒子とポリ四弗化エチ レンとを混合して電極シートを 成形し、これをイオン交換樹脂 膜に熱圧着する方法が知られて いる(例えば、米国特許第31 34697号、同第32974 8 4 号、同第 3 4 3 2 3 5 5 号)。しかしながら、上記方法は、 電極シートの結着温度が高く、 イオン交換樹脂膜との熱圧着を 同時に行なうことができず、電 thermocompression ٧١°

[PRIOR ART and PROBLEM]

Conventionally, the method of mixing the electrode catalyst particle and polytetrafluoroethylene which were adjusted beforehand as a manufacturing method of a solid polymer fuel cell, forming an electrode sheet, and carrying out the thermocompression bonding of this to an ion-exchange-resin film is learned (for example, US Patent 3134697, 3297484, and 3432355).

However, the above-mentioned method has the high conclusion temperature of an electrode sheet, and cannot perform simultaneously a bonding with 池性能も満足すべき状態にな ion-exchange-resin film, but will be in the state where a battery property should also be satisfied.

[0003]

[0003]



脂膜内の表面近くに触媒粒子を reduction 公昭58-47471号公報)。 しかしながら上記方法は、触媒 No. 58-47471). る。

[0004]

985)、812~817頁に **817 pages** とし、真空乾燥して得られる酸 the oxygen 解質膜、商品名)に100℃、

また、固体高分子型燃料電池の Moreover, the method of making it precipitate a 製造方法として、イオン交換樹 catalyst particle according to a chemical near the surface in 化学的還元により析出させる方 ion-exchange-resin film is learned as 法が知られている(例えば、特 manufacturing method of a solid polymer fuel cell (for example, Japanese Patent Publication

がイオン交換樹脂中にできるだ However, as for the above-mentioned method, け微粒子として存在し、換言す a catalyst exists as a microparticle as much as れば高分散して存在しかつ微粒 possible in an ion exchange resin, there is a 子同士が電気的接触を保つこと fault that it is difficult to carry out high dispersion が困難であるという欠点があ in other words, and to exist and for microparticles to maintain an electric contact.

[0004]

電気化学、5 3,N o.1 0(1 In Electrochemical, 53, No. 10(1985), and 812 -

は、酸素極の電極触媒粉末とし As electrode catalyst powder of an oxygen pole, て、10%の白金を担持したカ NAFION-117 (a perfluoro carbon sulfonic acid ーボン粉末を用い、該電極触媒 type resin, Du-Pont company, brand name) 粉末に、NAFION-117 solution, i.e., the mixed-solvent solution of the (パーフルオロカーボンスルホ aliphatic alcohol of NAFION-117 of 5 % of ン酸樹脂、デュポン社製、商品 concentration and water, is mixed by the 名)溶液、すなわち濃度 5 %の various mix ratio to this electrode catalyst NAFION-117の脂肪族 powder using the carbon powder which carried アルコールと水との混合溶媒溶 10% of platinum, after further adding 60% of 液を種々の混合比で混合し、さ PTFE by the shape of a water suspension and らに60%のPTFEを水懸濁 mulling the mixture obtained, it rolls and 液状で加え、得られる混合物を considers as the shape of a sheet, the joining 混練した後、圧延してシート状 method of the oxygen pole which hot-presses pole sheet obtained 素極シートをNAFION膜 vacuum-drying by 100 degrees-Celsius and 210 (デュポン社製、固体高分子電 kg/cm² on a NAFION film (Du-Pont company. a solid-polymer-electrolyte film, brand name) is 210kg/cm²でホットプ disclosed, according to this method, if レスする酸素極の接合方法が開 three-dimensional-ization of an electrode



とによって電極反応サイトの三 improves remarkably. 延工程を用いるため電極シート の製造工程が複雑である。

示されており、該方法によれば process site is attained by mixing an ion 固体電解質としてのNAFIO exchange resin in the oxygen pole integrally N膜に一体に接合された酸素極 joined to the NAFION film as a solid electrolyte, にイオン交換樹脂を混入するこ it is reported that a polarization property

次元化を図ると分極特性が著し However, since PTFE is being used for the く向上することが報告されてい above-mentioned method, its battery property is る。しかしながら、上記方法は、 not enough, in order to use a kneading * rolling PTFEを使用しているため電 process, the manufacturing process of an 池性能が十分でなく、混練・圧 electrode sheet is complicated.

[0005]

ィオン(NAFION)のブタ 空乾燥して表面にナフィオンを 付与した触媒微粒子を作成する と共に、別途用意した無触媒力 ーボンブラックを、ナフィオン のブタノール溶液に浸漬し、次 作成し、次いでこの2種類の微 microparticle 粒子の混合物をポリテトラクロ chloroethylene 体を、燃料電池電極基材として which 量が $0.5 \,\mathrm{mg/cm^2}$ となる it presses for 5

[0005]

特開平4-162365, 特別中華 In Unexamined-Japanese-Patent No. 4-162365, には、30重量%の白金を担持 the carbon black which carried 30weight% of したカーボンブラックを、ナフ platinum is immersed in the butanol solution of a nafion (NAFION), subsequently, while making ノール溶液に浸漬し、次いで真 the catalyst microparticle which vacuum-dried and provided the nafion on the surface, the noncatalytically carbon black prepared separately is immersed in the butanol solution of a nafion, subsequently, it vacuum-dries and the noncatalytically microparticle いで真空乾燥して表面にナフィ provided the nafion on the surface is made, オンを付与した無触媒微粒子を subsequently, the mixture of two kinds of this is mixed with a polytetra (PTFE) dispersion, ロエチレン(PTFE)ディス subsequently, filtration drying is carried out, the パージョンと混合し、次いで濾 obtained mixture fine powder, as a fuel-cell 過乾燥し、得られた混合物微粉 electrode base material, on the carbon paper it is usually used and was 通常用いられており、20重 water-repellent--ization-treated by **PTFE** 量% PTFEで撥水化処理した 20weight%, so as that a platinum weight may カーボンペーパー上に、白金重 become 0.5 mg/cm², it disperses, subsequently, seconds



ように散布し、次いで130℃ pressurization さみ、160℃、40kg/c under m² の加圧下で5秒間プレスし degrees-Celsius and 40-kg/cm². 能となることが記載されてい Above etc. are indicated. 点があり、しかもPTFEが結 process. の成形性に問題がある。

[0006]

本発明は、従来技術におけるポ This invention 料電池を提供することを目的と prior art. している。

[0007]

[0007]

【問題を解決するための手段】

40-kg/cm² of by 130 で40kg/cm²の加圧下で degrees-Celsius, and an electrode is formed, 5秒間プレスして電極を成形 the ion-exchange-resin film nafion 117 is し、該電極 2 枚の間にイオン交 inserted between these two electrodes, and it is 換樹脂膜ナフィオン117をは made of pressing for 5 seconds and unifying the pressurization of 160

て一体化することよりなる燃料 The method of producing the above-mentioned 電池用電極の作製法が開示され electrode for fuel cells is disclosed, according to ており、該方法によれば少量の this method, a highly efficient electrode and a 触媒で高性能の電極、低コスト low-cost electrode are easily obtained by a の電極が容易に得られ、小型高 small amount of catalyst, creation of the fuel cell 出力密度の燃料電池の作成が可 of a small high output density can be performed.

る。しかしながら、上記方法は、 However, the above-mentioned method has a 製造工程が極めて複雑である欠 fault with a very complicated manufacturing

着する温度360℃以上での熱 And since the heat processing more than 処理を行なっていないため電極 temperature 360 degrees-Celsius which PTFE concludes is omitted, a problem is in the moldability of an electrode.

[0006]

aims at providing the リテトラクロロエチレンを用い solid-polymer-electrolyte type fuel cell which ることなく、著しく簡略化され has the battery property excellent in the た製造工程ですぐれた電池性能 manufacturing process simplified remarkably, を有する固体高分子電解質型燃 without using the polytetra chloroethylene in a

[MEANS to solve the Problem]

本発明は、白金をカーボンブラ This invention mixes the catalyst which carries



溶媒を混合してスラリーを形成 and forms a slurry. トを形成させ、該電極シート2 electrode sheet is formed. 枚の間に固体高分子電解質膜と してのイオン交換樹脂膜を挟ん ion-exchange-resin するものである。

[0008]

重量%、好ましくは $25\sim40$ to 40weight% of a range. 重量%の範囲にある。

[0009]

ンスルホン酸樹脂、デュポン社 brand name). があげられ、その濃度は、通常 5weight% of a range.

ックに担持してなる触媒、固体 platinum to carbon black, and the solvent 高分子電解質としてのイオン交 solution of the ion exchange resin as a solid 換樹脂の溶媒溶液および稀釈用 polymer electrolyte and the solvent for dilution,

させ、該スラリーを撥水化処理 This slurry is membranously applied on the された電極基材上に膜状に施工 water-repellent--ization-treated electrode base し、該スラリー中に含有される material, the solvent which it contains in this 溶媒を蒸発・除去して電極シー slurry is evaporated * removed, and an

Between these two electrode sheets, the film as а でホットプレスして該電極シー solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and トと該イオン交換樹脂膜とを接 hot-pressed, and this electrode sheet and this 合・一体化することを特徴とす ion-exchange-resin film are joined * unified.

る固体高分子型燃料電池を提供 The solid polymer fuel cell characterized by the above-mentioned is provided.

[8000]

本発明において、白金をカーボ In this invention, the platinum burden of the ンブラックに担持してなる触媒 catalyst which carries platinum to carbon black の白金担持量は、通常 5 ~ 4 0 is usually 5 to 40 weight%, preferably it is in 25

[0009]

本発明における固体高分子電解 As an example of the ion exchange resin as a 質膜としてのイオン交換樹脂の solid-polymer-electrolyte film in this invention, it 例として、例えばNAFION mentions NAFION-117 (a perfluoro carbon -117 (パーフルオロカーボ sulfonic acid type resin, Du-Pont company,

製、商品名)があげられる。該 As a solvent solution of this ion exchange resin, イオン交換樹脂の溶媒溶液とし it mentions the alcohol solution of NAFION-117, ては、NAFION-117の the mixed-solvent solution of an aliphatic アルコール溶液、脂肪族アルコ alcohol and water, etc., the concentration is ールと水との混合溶媒溶液など usually 0.1 to 5 weight%, preferably it is in 1 to



0. 1~5重量%、好ましくは 1~5重量%の範囲にある。

[0010]

はnーブタノールと水との混合 溶媒などをあげることができ る。

[0011]

超音波ホモジナイザーなどを用 mixing く、この混合によりスラリーが formed by this mixing. 形成される。

[0012]

50重量部の範囲にあり、該稀 10 to 50 weight-parts.

[0010]

本発明において使用される稀釈 The solvent for dilution used in this invention is 用溶媒は、スラリーの均一化の used for homogenization of a slurry, comprised ために用いられるものであっ such that as the example, the mixed solvent, an て、その例として、脂肪族アル aliphatic alcohol and water, the mixed solvent コールと水との混合溶媒、好ま which it is preferably with i-propanol or しくは i ープロパノールあるい n-butanol, and water can be mentioned.

[0011]

本発明において、白金担持触媒、 In this invention, as the mixed method of a イオン交換樹脂の溶媒溶液およ platinum supported catalyst, the solvent solution び稀釈用溶媒の混合方法として of an ion exchange resin, and the solvent for は、混合順序に特に制限はなく、 dilution, there is in particular no limit in mixed 同時に混合してもよく、例えば order, it may mix simultaneously, for example, uniformly using an ultrasonic いて均一に混合するのが好まし homogenizer etc. is desirable, and a slurry is

[0012]

本発明において、白金担持触媒、 In this invention, as a mixing rate of a platinum イオン交換樹脂の溶媒溶液およ supported catalyst, the solvent solution of an ion び稀釈用溶媒の混合割合として exchange resin, and the solvent for dilution, the は、該イオン交換樹脂の溶媒溶 amount of the solvent solution of this ion 液の量が、イオン交換樹脂とし exchange resin, it is 5 to 50 weight-parts per て該触媒100重量部当り5~ 100 weight-parts of this catalyst as an ion 5 0 重量部、好ましくは 1 0~ exchange resin, preferably it is in the range of

釈溶媒の量が、該イオン交換樹 The amount of this dilution solvent is in the 脂の溶媒溶液100重量部当 range of 100 to 400 weight-parts per 100



ましくは200~400重量部 exchange resin. の溶媒溶液の量が、イオン交換 weight-parts. が触媒粒子に充分に行きわたら ず成膜性の点で好ましくなく、 50重量部を超えると触媒粒子 のないイオン交換膜の部分が生 じ好ましくない。稀釈用溶媒の 量が、該イオン交換膜の溶媒溶 液100重量部当り100重量 ることが困難で好ましくなく、 400重量部を超えると後述す る溶媒の蒸発・除去に多くの時 い。また、稀釈用溶媒の量は、 形成されるスラリーの固形分濃 度が2.5~25重量%、好ま しくは5~25重量%の範囲と 形分濃度が2.5重量%未満で は後述する溶媒の蒸発・除去に 多くの時間を必要とするため好 ましくなく、5重量%を超える 困難で好ましくない。

り、100~400重量部、好 weight-parts of solvent solutions of this ion

の範囲にある。イオン交換樹脂 Preferably it is in the range of 200 to 400

樹脂として触媒100重量部当 If the amount of the solvent solution of an ion り5重量部未満であっては樹脂 exchange resin is less than 5 weight-parts per 100 weight-parts of catalysts as an ion exchange resin, a resin does not spread round a catalyst particle sufficiently and is not desirable in respect of the film-forming property. if it exceeds 50 weight-parts, the part of an ion-exchange membrane without a catalyst particle generates and is not desirable.

部未満では均一なスラリーを得 It is difficult to obtain a uniform slurry, if the amount of the solvent for dilution is less than 100 weight-parts per 100 weight-parts of solvent solutions of this ion-exchange membrane, and it 間を必要とするため好ましくな is not desirable, it is not desirable in order to make much time necessary at evaporation * elimination of the solvent which will be later mentioned if it exceeds 400 weight-parts.

Moreover, the amount of the solvent for dilution なる量であり、該スラリーの固 is 2.5 to 25 weight% of solid-content concentration of the slurry formed, it is the amount which preferably serves as 5 to 25weight% of a range.

It is not desirable in order to make much time と均一なスラリーを得ることが necessary at evaporation * elimination of the solvent later mentioned if solid-content concentration of this slurry is less than 2.5 weight%, if it exceeds 5 weight%, it is difficult to obtain a uniform slurry and it is not desirable.

[0013]

このようにして形成されたスラ Thus.

[0013]

the formed slurry, the リーは、撥水化処理した電極基 water-repellent--ization-treated electrode base



ぞれ膜状に施工される。該白金 respectively. 基材としては従来公知のもの、 のものを用いることができる。 ばPTFE(ポリテトラフルオ ロエチレン) を用いる公知の方 well-known 法で行なうことができる。該ス (polytetrafluoroethylene). 方法としては、従来公知の各種 electrode レード法などがあげられる。

[0014]

施工されたスラリー中に含有さ シートが形成される。溶媒の蒸 is formed. きる。

[0015]

材上に、白金量として0.01 material, it is membranously applied in the $\sim 4 \text{ m g} / \text{ c m}^2$ の範囲でそれ range of 0.01-4 mg/cm² as a platinum amount,

量が 0. 0 1 m g / c m² 未満 If this platinum amount is under 0.01 mg/cm², では触媒の活性点が少なすぎて the active site of a catalyst is too few, and since 一定量以上の電流を流すことが the electric current more than a constant rate できないので好ましくなく、4 cannot be passed, it is not desirable, if 4 mg/cm² を超えると反応層 mg/cm² is exceeded, it is not desirable at the の厚みが大きくなり抵抗が大き point that the thickness of a reaction layer くなる点で好ましくない。電極 becomes bigger and a resistance becomes bigger.

例えばカーボンペーパーを用い As an electrode base material, a conventionally ることができ、該カーボンペー well-known thing, for example, a carbon paper, パーとしては、気孔率50~9 can be used, and it is 50 to 90 % of porosities 0%、好ましくは $70\sim80\%$ as this carbon paper, preferably 70 to 80% of thing can be used.

電極基材の撥水化処理は、例え Water-repellent-ized treatment of an electrode base material can be performed by the method of using PTFE

ラリーを電極基材上に施工する As a method of applying this slurry on an base material, it mentions 塗布方法、印刷法、ドクターブ conventionally well-known various coating methods, the printing method, a doctor blade method, etc.

[0014]

このようにして、電極基板上に Thus, the solvent which it contains in the slurry applied on the electrode base plate is れる溶媒を蒸発・除去して電極 evaporated * removed, and an electrode sheet

発・除去は、例えば80℃で真 Vacuum drying can perform evaporation * 空乾燥によって行なうことがで elimination of a solvent for example, by 80 degrees-Celsius.

[0015]



れた電極シート2枚の間に固体 formed 高分子電解質膜としてのイオン ion-exchange-resin 樹脂膜とを接合・一体化する。 このホットプレスは、通常温度 140~200℃、圧力25~ 件下に行なうことができる。

次いで、このようにして形成さ Subsequently, between two electrode sheets by doing in this way, the film as 交換樹脂膜を挟んでホットプレ solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and スして電極シートとイオン交換 hot-pressed, and an electrode sheet and an ion-exchange-resin film are joined * unified.

This hot press can be carried out to normal temperature 140-200 degrees-Celsius. $200 \,\mathrm{kg}\,\mathrm{f}/\mathrm{cm}^2$ およびプ pressure 25-200 kgf/cm², and the pressurization レス時間3~180秒の加圧条 conditions for press time 3-180 seconds.

[0016]

電体を密着させ、さらに水素出 which were formed. 池を得ることができる。

[0017]

[0016]

このようにして形成されたイオ Thus, a collector is stuck by the conventional ン交換樹脂膜と電極シートとの method on both surfaces of the conjugant of the 接合体の両面に、常法により集 ion-exchange-resin film and electrode sheet

入口および酸素出入口を設ける A solid polymer fuel cell can be obtained by ことにより固体高分子型燃料電 further preparing a hydrogen entrance and exit and an oxygen entrance and exit.

[0017]

【発明の効果】

料電池が提供される。

[0018]

[ADVANTAGE of the Invention]

本発明によれば、従来技術にお According to this invention, it provides the solid けるポリテトラクロロエチレン polymer fuel cell which has the battery property を用いることなく、著しく簡略 excellent in the manufacturing process 化された製造工程ですぐれた電 simplified remarkably, and the advantage which 池性能、特に比較的低い温度で can acquire a big electric current also at も大きな電流を得ることのでき comparatively low temperature in particular, る利点を有する固体高分子型燃 without using the polytetra chloroethylene in a prior art.

[0018]



【実施例】

に詳しく説明する。

[0019]

実施例1

固形分濃度 5.8 重量%のスラ formed. 撥水化処理した、気孔率 7 5 % mm and 75 % of porosities 4 m g / c m² となるように均 may serve as, 4 mg/cm との接合体の両面に、常法によ were obtained. けることにより固体高分子型燃 and an oxygen entrance and exit.

[EXAMPLES]

以下実施例により本発明をさら In more detail, an Example demonstrates this invention below.

[0019]

Example 1

カーボンブラックに40重量% The mixture which becomes carbon black from の白金を担持してなる触媒 1 0 100g of catalysts which carry 40weight% of Og、5重量%ナフィオン11 platinum, 800g of alcohol solutions of the 7のアルコール溶液800gお 5-weight% nafion 117 and, 1600g of mixed よび水とアルコールとの重量比 solvents of a weight ratio 1:4 of water and 1:4の混合溶媒1600gよ alcohol was uniformly mixed using the りなる混合物を超音波ホモジナ ultrasonic homogenizer, and the slurry of 5.8 イザーを用いて均一に混合して weight% of solid-content concentration was

リーを形成した。25重量%P On the water-repellent-ization-treated carbon TFE溶液を用いて常法により paper by the conventional method thickness 0.4

で厚さ0. 4 mmのカーボンペ using the PTFE solution 25weight%, a slurry is ーパー上にスラリーを白金量が uniformly applied, so as that a platinum amount

一に塗布し、真空乾燥により溶 Vacuum drying evaporated * removed the 媒を蒸発・除去して電極シート solvent and the electrode sheet was formed.

を形成した。形成された電極シ Between two formed electrode sheets, ート2枚の間にNAFION- NAFION-117 film is sandwiched, it presses for 1 1 7 膜を挟み、1 5 0 ℃、2 60 seconds under the pressurization of 150 00kgf/cm²の加圧下6 degrees-Celsius and 200 kgf/cm², and an 0 秒間プレスして電極シートと electrode sheet and NAFION-117 film are joined NAFION-117膜とを接 * unified, a collector is stuck by the conventional 合・一体化し、得られた電極シ method on both surfaces of the conjugant of the ートとNAFION-117膜 electrode sheet and NAFION-117 film which

り集電体を密着させ、さらに水 The solid polymer fuel cell was obtained by 素出入口および酸素出入口を設 further preparing a hydrogen entrance and exit



で毎分0.2リットル導入し、 にわたり発電を確認した。

料電池を得た。得られた電池の Hydrogen and 0.2 liter/m of oxygen are 両極に各々水素及び酸素を常圧 respectively introduced into the two poles of the obtained battery by the normal pressure, the 電池の温度を60℃に保ち、水 temperature of a battery was maintained at 60 素ガスを加湿して運転を行なっ degrees-Celsius, and when it run by humidifying たところ、0. 4ボルトおよび hydrogen gas, the power generation was 5アンペアの条件で数時間以上 checked through more than several hours on conditions (0.4v and 5A).



DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)

"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)

PTO 2003-3821

S.T.I.C. Translations Branch

(19)日本国特許庁 (JP)

... ' 🐧 '

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-203848

(43)公開日 平成6年(1994)7月22日

(51)Int.CL ⁶		識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
HOIM	8/02	E	8821-4K		
	4/86	M			
	4/88	K			
	8/10		8821-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 4 頁)

(21)出願番号

特顯平4-358058

(71)出願人 000220262

(22)出願日

平成 4年(1992)12月25日

東京瓦斯株式会社 東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 関 務

千葉県船橋市飯山満町 3 丁目1922番地59

(74)代理人 弁理士 片桐 光治

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、従来技術におけるポリテトラクロ ロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造 工程ですぐれた電池性能を有する固体高分子型燃料電池 を提供することを目的としている。

【構成】 本発明方法は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒を混合してスラリーを形成させ、該スラリーを発水化処理された電極基材上に膜状に施工し、該スラリー中に含有される溶媒を蒸発・除去して電極シートを形成させ、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟んでホットプレスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴としている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 白金をカーボンブラックに担持してなる 触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒 溶液および稀釈用溶媒を混合してスラリーを形成させ、 該スラリーを開水化処理された電極基材上に膜状に施工 し、該スラリー中に含有される溶媒を蒸発・除去して電 極シートを形成させ、該電極シート2枚の間に固体高分 子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟んでホットプ レスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・ 一体化することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製 造方法。

【請求項2】 該イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオン交換樹脂として該触媒100重量部当り5~50重量部の範囲にあり、該稀积溶媒の量が、該イオン交換樹脂の溶媒溶液100重量部当り、100~400重量部の範囲にあり、該スラリーの固形分濃度が2.5~25重量%の範囲にある請求項1記載の方法。

【請求項3】 施工されるスラリー量が、白金量としてそれぞれ $0.01\sim4\,\mathrm{mg/cm^2}$ の範囲にある請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、固体高分子型燃料電池 の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術およびその課題】従来、固体高分子型燃料電池の製造方法として、予め調整した電極触媒粒子とボリ四弗化エチレンとを混合して電極シートを成形し、これをイオン交換樹脂膜に熱圧着する方法が知られている(例えば、米国特許第3134697号、同第3297 30484号、同第3432355号)。しかしながら、上記方法は、電極シートの結着温度が高く、イオン交換樹脂膜との熱圧着を同時に行なうことができず、電池性能も満足すべき状態にない。

【0003】また、固体高分子型燃料電池の製造方法として、イオン交換樹脂膜内の表面近くに触媒粒子を化学的還元により析出させる方法が知られている(例えば、特公昭58-47471号公報)。しかしながら上記方法は、触媒がイオン交換樹脂中にできるだけ微粒子として存在し、換言すれば高分散して存在しかつ微粒子同士 40が電気的接触を保つことが困難であるという欠点がある。

【0004】電気化学、53, No. 10(1985)、812~817頁には、酸素極の電極触媒粉末として、10%の白金を担持したカーボン粉末を用い、該電極触媒粉末に、NAFION-117(パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、デュボン社製、商品名)溶液、すなわち濃度5%のNAFION-117の脂肪族アルコールと水との混合溶媒溶液を種々の混合比で混合し、さらに60%のPTFEを水懸濁液状で加え、得ら50

れる混合物を混練した後、圧延してシート状とし、真空 乾燥して得られる酸素極シートをNAFION膜(デュ ボン社製、固体高分子電解質膜、商品名)に100℃、 210kg/cm²でホットプレスする酸素極の接合方 法が開示されており、該方法によれば固体電解質として のNAFION膜に一体に接合された酸素極にイオン交 換樹脂を混入することによって電極反応サイトの三次元 化を図ると分極特性が著しく向上することが報告されて

2

> 【0005】特開平4-162365号公報には、30 重量%の白金を担持したカーボンブラックを、ナフィオ ン (NAFION) のブタノール溶液に浸漬し、次いで 真空乾燥して表面にナフィオンを付与した触媒微粒子を 作成すると共に、別途用意した無触媒カーボンブラック を、ナフィオンのブタノール溶液に浸漬し、次いで真空 乾燥して表面にナフィオンを付与した無触媒微粒子を作 成し、次いでこの2種類の微粒子の混合物をポリテトラ クロロエチレン (PTFE) ディスパージョンと混合 20 し、次いで沪過乾燥し、得られた混合物微粉体を、燃料 電池電極基材として通常用いられており、20重量%P TFEで挽水化処理したカーボンペーパー上に、白金重 量が0.5mg/cm²となるように散布し、次いで1 30℃で40kg/cm²の加圧下で5秒間プレスして 電極を成形し、該電極2枚の間にイオン交換樹脂膜ナフ ィオン117をはさみ、160℃、40kg/cm2の 加圧下で5秒間プレスして一体化することよりなる燃料 電池用電極の作製法が開示されており、該方法によれば 少量の触媒で高性能の電極、低コストの電極が容易に得 られ、小型高出力密度の燃料電池の作成が可能となるこ とが記載されている。しかしながら、上記方法は、製造 工程が極めて複雑である欠点があり、しかもPTFEが 結着する温度360℃以上での熱処理を行なっていない ため電極の成形性に問題がある。

【0006】本発明は、従来技術におけるポリテトラクロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造工程ですぐれた電池性能を有する固体高分子電解質型燃料電池を提供することを目的としている。

[0007]

【問題を解決するための手段】本発明は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒を混合してスラリーを形成させ、該スラリーを飛水化処理された電極基材上に膜状に施工し、該スラリー中に含有される溶媒を蒸発・除去して電極シートを形成させ、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟んでホットプレスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供するものである。

【0008】本発明において、白金をカーボンブラック に担持してなる触媒の白金担持量は、通常5~40重量 %、好ましくは25~40重量%の範囲にある。

【0009】本発明における固体高分子電解質膜として のイオン交換樹脂の例として、例えばNAFION-1 17 (パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、デュボン 社製、商品名) があげられる。該イオン交換樹脂の溶媒 溶液としては、NAFION-117のアルコール溶 液、脂肪族アルコールと水との混合溶媒溶液などがあげ られ、その濃度は、通常0.1~5重量%、好ましくは 10 1~5重量%の範囲にある。

【0010】本発明において使用される稀釈用溶媒は、 スラリーの均一化のために用いられるものであって、そ の例として、脂肪族アルコールと水との混合溶媒、好ま しくは i ープロパノールあるいはnーブタノールと水と の混合溶媒などをあげることができる。

【0011】本発明において、白金担持触媒、イオン交 換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒の混合方法として は、混合順序に特に制限はなく、同時に混合してもよ く、例えば超音波ホモジナイザーなどを用いて均一に混 20 合するのが好ましく、この混合によりスラリーが形成さ

【0012】本発明において、白金担持触媒、イオン交 換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒の混合割合として は、該イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオン交換樹 脂として該触媒100重量部当り5~50重量部、好ま しくは10~50重量部の範囲にあり、該稀釈溶媒の量 が、該イオン交換樹脂の溶媒溶液100重量部当り、1 00~400重量部、好ましくは200~400重量部 の範囲にある。イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオ 30 ン交換樹脂として触媒100重量部当り5重量部未満で あっては樹脂が触媒粒子に充分に行きわたらず成膜性の 点で好ましくなく、50重量部を超えると触媒粒子のな いイオン交換膜の部分が生じ好ましくない。稀釈用溶媒 の量が、該イオン交換膜の溶媒溶液100重量部当り1 00重量部未満では均一なスラリーを得ることが困難で 好ましくなく、400重量部を超えると後述する溶媒の **蒸発・除去に多くの時間を必要とするため好ましくな** い。また、稀釈用溶媒の量は、形成されるスラリーの固 形分濃度が2.5~25重量%、好ましくは5~25重 40 量%の範囲となる量であり、該スラリーの固形分濃度が 2.5重量%未満では後述する溶媒の蒸発・除去に多く の時間を必要とするため好ましくなく、5重量%を超え ると均一なスラリーを得ることが困難で好ましくない。 【0013】このようにして形成されたスラリーは、挽 水化処理した電極基材上に、白金量として0.01~4 mg/cm²の範囲でそれぞれ膜状に施工される。該白 金量が0.01mg/cm²未満では触媒の活性点が少 なすぎて一定量以上の電流を流すことができないので好 ましくなく、4mg/cm² を超えると反応層の厚みが 50

大きくなり抵抗が大きくなる点で好ましくない。電極基 材としては従来公知のもの、例えばカーボンペーパーを 用いることができ、該カーボンペーパーとしては、気孔 率50~90%、好ましくは70~80%のものを用い ることができる。電極基材の能水化処理は、例えばPT FE (ポリテトラフルオロエチレン)を用いる公知の方 法で行なうことができる。該スラリーを電極基材上に施 工する方法としては、従来公知の各種塗布方法、印刷 法、ドクターブレード法などがあげられる。

【0014】このようにして、電極基板上に施工された スラリー中に含有される溶媒を蒸発・除去して電極シー トが形成される。溶媒の蒸発・除去は、例えば80℃で 真空乾燥によって行なうことができる。

【0015】次いで、このようにして形成された電極シ ート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換 樹脂膜を挟んでホットプレスして電極シートとイオン交 換樹脂膜とを接合・一体化する。このホットプレスは、 通常温度140~200℃、圧力25~200kgf/ cm² およびプレス時間3~180秒の加圧条件下に行 なうことができる.

【0016】このようにして形成されたイオン交換樹脂 膜と電極シートとの接合体の両面に、常法により集電体 を密着させ、さらに水素出入口および酸素出入口を設け ることにより固体高分子型燃料電池を得ることができ る.

[0017]

【発明の効果】本発明によれば、従来技術におけるポリ テトラクロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化 された製造工程ですぐれた電池性能、特に比較的低い温 度でも大きな電流を得ることのできる利点を有する固体 高分子型燃料電池が提供される。

[0018]

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明 する。

【0019】実施例1

カーボンブラックに40重量%の白金を担持してなる触 媒100g、5重量%ナフィオン117のアルコール溶 液800gおよび水とアルコールとの重量比1:4の混 合溶媒1600gよりなる混合物を超音波ホモジナイザ ーを用いて均一に混合して固形分濃度5.8重量%のス ラリーを形成した。25重量%PTFE溶液を用いて常 法により挽水化処理した、気孔率75%で厚さ0.4m mのカーボンペーパー上にスラリーを白金量が4mg/ cm²となるように均一に塗布し、真空乾燥により溶媒 を蒸発・除去して電極シートを形成した。形成された電 極シート2枚の間にNAFION-117膜を挟み、1 50℃、200kgf/cm² の加圧下60秒間プレス して電極シートとNAFION-117膜とを接合・一 体化し、得られた電極シートとNAFION-117膜 との接合体の両面に、常法により集電体を密着させ、さ 5

らに水素出入口および酸素出入口を設けることにより固体高分子型燃料電池を得た。得られた電池の両極に各々水素及び酸素を常圧で毎分0.2リットル導入し、電池

の温度を60℃に保ち、水素ガスを加湿して運転を行なったところ、0.4ボルトおよび5アンペアの条件で数時間以上にわたり発電を確認した。

6